

---

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-026407

(43)Date of publication of application : 30.01.2001

---

(51)Int.Cl.

C01B 21/082

C04B 35/599

---

(21)Application number : 11-198999

(71)Applicant : FINE CERAMICS GIJUTSU  
KENKYU KUMIAI  
YONEYA KATSUTOSHI

(22)Date of filing : 13.07.1999

(72)Inventor : YONEYA KATSUTOSHI  
MEGURO TAKEJI  
TADAMI JUNICHI  
CHO TEI  
IIBIN CHEN  
TSUGE AKIHIKO

---

### (54) ALPHA SIALON PARTICLE

#### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain high strength, high hardness and dense sialon consisting of micro-particles of nanometer level by incorporating as a principal component alpha sialon having specific composition consisting of an alkaline earth metal or rare earth element, Si, Al, O and N and making the alpha sialon into hollow ball-shaped particles having a specific diameter.

SOLUTION: The objective sialon is obtained by incorporating the alpha sialon shown by the general formula  $M_xSi_{12-m-n}Al_m+nO_nN_{16-n}$  (wherein M is a alkaline earth metal or rare earth element;  $0 < (x) \leq 2$ ;  $(m) = \nu X(x)$  ( $\nu$  is electric charge of M);  $0 < (n) < 12 - (m)$ ) by 20 wt.% or more, preferably 70% or more, more preferably 85% or more, most preferably around 100% and pulverizing the hollow ball-shaped particles having 50-1,000 nm diameter, preferably 200-500 nm, of the alpha sialon into the nanometer particles having 2-50 nm diameter. The oxides of respective elements of the alpha sialon or their compounds to become the oxides by firing and carbon are mixed by specific ratios in a ball mill or the like. The mixture is fired at 1,400-1,600° C in a nitrogen current and then subjected to heat treatment at around 70° C in the air to remove the residual carbon so that the alpha sialon can be obtained.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-26407

(P2001-26407A)

(43) 公開日 平成13年1月30日 (2001.1.30)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-マ-ト (参考)

C 0 1 B 21/082

C 0 1 B 21/082

E 4 G 0 0 1

C 0 4 B 35/599

C 0 4 B 35/58

3 0 2 N

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平11-198999

(22) 出願日 平成11年7月13日 (1999.7.13)

特許法第30条第1項適用申請有り 1999年 3月25日～  
27日 社団法人日本セラミックス協会1999年年会において  
文書をもって発表

(71) 出願人 595167889

ファインセラミックス技術研究組合  
東京都港区虎ノ門3丁目7番10号

(71) 出願人 592033622

米屋 勝利  
神奈川県中郡大磯町石神台2-2-14

(72) 発明者 米屋 勝利

神奈川県中郡大磯町石神台2-2-14

(72) 発明者 目黒 竹司

神奈川県横須賀市浦郷町1-50

(74) 代理人 100087631

弁理士 滝田 清暉 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】  $\alpha$ サイアロン粒子

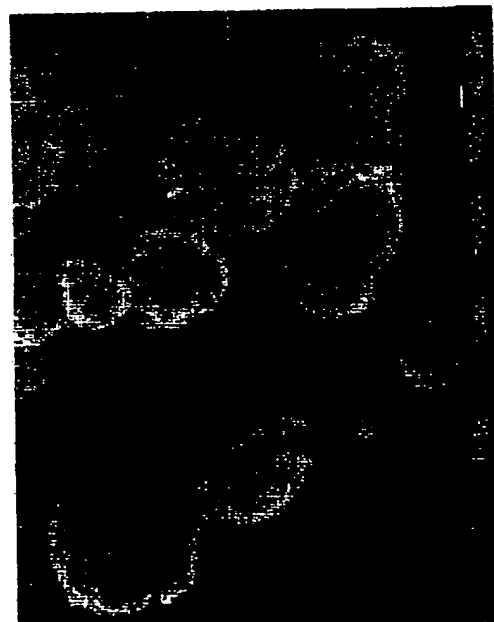
(57) 【要約】

【課題】 この発明は、 $\alpha$ サイアロンを主に含む特殊形態の粒子、特に中空ボール状粒子又はナノ粒子に関する。

【解決手段】 一般式

【化1】  $M_x Si_{12-n-m} Al_n O_n N_{16-n}$

(式中、Mはアルカリ土類金属又は希土類元素を表し、  
xは0より大きく2以下であり、 $m = \nu \times x$  ( $\nu$ はMの電荷を表す。) であり、nは0より大きく(12-m)未満である。) で表される $\alpha$ サイアロンを20重量%以上含み、直径が50～1000nmの中空ボール状粒子又は直径が2～50nmの粒子。特にMがカルシウム又はイットリウムであって、xが0.3～1.4である上記粒子。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】 一般式



(式中、Mはアルカリ土類金属又は希土類元素を表し、 $x$ は0より大きく2以下であり、 $m = \nu \times x$  ( $\nu$ はMの電荷を表す。)であり、 $n$ は0より大きく(12-m)未満である。)で表される $\alpha$ サイアロンを20重量%以上含み、直径が50~1000nmの中空ボール状粒子。

## 【請求項2】 一般式



(式中、Mはアルカリ土類金属又は希土類元素を表し、 $x$ は0より大きく2以下であり、 $m = \nu \times x$  ( $\nu$ はMの電荷を表す。)であり、 $n$ は0より大きく(12-m)未満である。)で表される $\alpha$ サイアロンを20重量%以上含み、直径が2~50nmの粒子。

【請求項3】 前記Mがカルシウム又はイットリウムであって、 $x$ が0.3~1.4である請求項1又は2に記載の粒子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、 $\alpha$ サイアロンを主に含む特殊形態の粒子、特に中空ボール状粒子又はナノ粒子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】サイアロン(SiAlON)は窒化ケイ素( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )の一部にAlとOが固溶したSi-Al-O-N成分からなる化合物及び固溶体の総称であり、窒化ケイ素関連材料として位置付けられている。このサイアロンは $\alpha$ サイアロンと $\beta$ サイアロンから成る。 $\alpha$ サイアロンは $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ のSiとNの一部にそれぞれAlとOが置換すると同時に、金属原子(この発明の場合にはアルカリ土類金属又は希土類元素である。)が格子間に侵入した固溶体であり、この侵入型固溶する金属原子の種類や量により様々な性質を示し、しかも $\beta$ サイアロンや窒化ケイ素に比べて高い硬度を持つ。 $\beta$ サイアロンは上記金属原子以外の成分は $\alpha$ サイアロンと同じであるが上記金属原子が格子間に侵入せず $\alpha$ サイアロンとは結晶構造が異なる。従来この $\alpha$ サイアロンは、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、AlN及び種々の金属酸化物の混合物を窒素気流中、1400°C以上で加熱したり、酸化物を還元窒化して生成される。最近では有機前駆体からの合成も検討されている。

【0003】M.MitomoらのCeramics International 145 (1988) 43-48には、テトラオルトシリケート、アルミニウムイソプロポキシド、カルシウムエトキシドをブタノールに溶解させ、カーボンブラックを還元剤として用い、窒素流中において1200~1450°Cで0~16時間加熱し、次に1550~1600°Cで1時間加熱する2段階方法によりCa- $\alpha$ サイアロンを形成させる旨が記載されているが、そこに掲載されている写真によれば、この発明のよ

うな特殊形態は形成されていない。また、J.W.T.van RuitenらのJournal of the European Ceramics Society 15(1995) 599-604 には、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、C及びCaSiO<sub>3</sub>又はCaOを界面活性剤の存在下で水又はイソプロパノールに分散させ、窒素流中において1350~1650°Cで3~6時間加熱することによりCa- $\alpha$ サイアロンを形成させる旨が記載されているが、この発明のような特殊形態は形成されていない。

## 【0004】

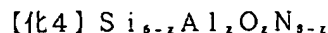
10 【発明が解決しようとする課題】 $\alpha$ サイアロンの製法の中で、還元窒化法は本質的に吸熱反応であることから、生成粒子の形態制御が期待できることが $\text{Si}_3\text{N}_4$ やAlNの合成などで明らかにされている。しかし、この還元窒化法による $\alpha$ サイアロン粉末の形態制御技術に関しては十分なデータはなく、その法則も明らかにされていない。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】発明者らは、この $\alpha$ サイアロンの合成に関して、種々検討を行った結果、ある特定の条件下において、これまで全く例を見ない粒子形態をもつ $\alpha$ サイアロンが生成されることを見出した。即ち、本発明の主題は、全く新しいナノ粒子(微粒子)から構成される $\alpha$ サイアロン中空ボール状粒子である。この中空ボール状粒子は、例えば図3~8に示すような、直径50~1000nm、好ましくは直径200~500nmの中空ボール状を呈し、中空ボール状粒子自体は直径2~50nm、好ましくは直径10~30nmのナノ粒子から構成されている。この中空ボール状粒子は容易に解砕されナノ粒子(ナノ粉末)が得られる。また、これらを焼結すれば高強度及び高硬度の焼結中空ボール状粒子又はナノ粒子から成る緻密質サイアロンが得られる。

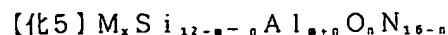
【0006】本発明の $\alpha$ サイアロンは、一般式

(式中、Mはアルカリ土類金属、好ましくはCa、Ba若しくはSr、より好ましくはCa、又は希土類元素、好ましくはY、Dy若しくはYb、より好ましくはYを表し、 $x$ は0より大きく2以下であり、 $m = \nu \times x$  ( $\nu$ はMの電荷を表す。)であり、 $n$ は0より大きく(12-m)未満である。)で表される。一方 $\beta$ サイアロンは一般式



(式中、 $z$ は0より大きく4.2以下である。)で表される。

## 【0007】即ち、この発明の主題は一般式



(式中、Mはアルカリ土類金属又は希土類元素を表し、 $x$ は0より大きく2以下であり、 $m = \nu \times x$  ( $\nu$ はMの電荷を表す。)であり、 $n$ は0より大きく(12-m)未満である。)で表される $\alpha$ サイアロンを20重量%以上含み、直径が50~1000nm、好ましくは200~500nmの中空

のボール状粒子である。この発明の別の主題は一般式  

$$[化6] M_x Si_{12-m-n} Al_{m+n} O_n N_{16-n}$$
  
 (式中、Mはアルカリ土類金属又は希土類元素を表し、  
 $x$ は0より大きく2以下であり、 $m = \nu \times x$  ( $\nu$ はMの  
 電荷を表す。)であり、 $n$ は0より大きく(12-m)未  
 満である。)で表される $\alpha$ サイアロンを20重量%以上  
 含み、直径が2~50nm、好ましくは10~30nmの粒子(ナ  
 ノ粒子)である。特に前記Mがカルシウム又はイットリ  
 ウムであって、 $x$ が0.3~1.4、好ましくは0.4  
 ~1.2、より好ましくは0.8~1.2である上記粒  
 子である。更に、上記粒子中の $\alpha$ サイアロンの含有量は  
 好ましくは70重量%以上、より好ましくは85重量%  
 以上、最も好ましくは100重量%である。

#### [0008]

【発明の実施の形態】本発明においては、基本組成とし  
 て $Al_2O_3$ (焼成の過程で $Al_2O_3$ に変化する硝酸塩や硫酸塩  
 などを含む。)、 $CaO$ (焼成の過程で $CaO$ に変化する炭酸塩  
 や硝酸塩などを含む。)、 $SiO_2$ (焼成の過程で $SiO_2$ に変化  
 する炭酸塩や硝酸塩などを含む。)、及び炭素(炭化水素  
 などの炭素を含む化合物でもよい。)を $\alpha$ サイアロンを  
 生成し得る所定量の割合(炭素量は量論比よりは3~15%  
 程度多く使用するのが好ましい。)で採取し、この混合  
 系を乳鉢やボールミルなどの通常の湿式混合法で混合す  
 る。この混合パッチをカーボンボートに入れて電気炉に  
 挿入し、窒素気流中で例えば1400~1600°C、30分~5時  
 間の還元窒化反応(以下、焼成という。)を行う。電気  
 炉の昇温について特に制限はないが、1時間程度の短時  
 間昇温でも所定の反応を起こさせることができる。こう  
 した条件は、炉構造、大きさ、チャージする量にも関係  
 する。反応を終了した粉末は残留炭素を含んでいるの  
 で、これを除去するために空气中で700°C前後で加熱処  
 理しこれを除去する。以上のような工程を経てナノ粒子  
 又は $\alpha$ サイアロン中空ボール状粒子を作製することがで  
 きるが、これを適切に得るためには次に示すような配慮  
 が好ましい。

【0009】原料について、Al源としては $Al_2O_3$ などの  
 酸化物があり、焼成過程で酸化物になるものも含まれ  
 る。結晶構造に特に制限はないが、好ましくは $\gamma$ 、 $\theta$ 、  
 $\delta$ - $Al_2O_3$ などである。 $Al_2O_3$ の粒径は重要な因子であ  
 り、具体的には、粒径は平均0.6 $\mu m$ 以下、好ましくは0.  
 3 $\mu m$ 以下である。Caなどの金属源としては、Caなどのア  
 ルカリ土類金属や $\nu$ などの希土類金属化合物があり、焼  
 成中に酸化物に変化するものであればよい(炭酸塩、硝  
 酸塩など)。Si源としては $SiO_2$ などの酸化物があり、焼  
 成過程で酸化物になるものも含まれ、主として微細な非  
 晶質シリカ粉末が好ましく、粒径は0.5 $\mu m$ 以下が好まし  
 い。C源としては、微細なランブブラックなどがあり、  
 特に微細粉末であればよく、粒径は0.5 $\mu m$ 以下、好まし  
 くは0.2 $\mu m$ 以下である。一般式 $C_n H_m$ で表されるハイドロ  
 カーボンあるいはこれに類した有機化合物を用いると反

応は加速される。本発明の焼成過程は、窒素を含む非酸  
 化性雰囲気気流中で行う。この雰囲気は典型的には窒素  
 ガス、アンモニアガス、 $N_2 + H_2$ 混合ガスなどである。

【0010】また、任意に、このように生成した粉末を  
 窒素中1300~1800°C、好ましくは1300~1650°C、より好  
 ましくは1400~1550°Cで焼結してもよい。この焼結は残  
 留炭素を含む生成粉末を脱炭する前又は後に行ってもよ  
 いが、前に行うことが好ましい。また、昇温や反応時間  
 等の焼結条件は炉構造、採取量、焼成温度によって適当  
 に選択する。雰囲気は気流中とするか、高圧ガスでもよ  
 い。

【0011】粒径については種々の測定法があるが、本  
 発明においては電界放出形走査顕微鏡(FESEM)及び透  
 過型電子顕微鏡(TEM)を用いて100~200個の粒  
 子を直接観察して粒径とした。その結果のいくつかを図  
 3~8に示す。これらからも解るように、本発明の粒子  
 は必ずしも独立した粒子である必要はなく、いくつかの  
 粒子が融着した塊の形態を示してもよい。また $\alpha$ サイア  
 ロン中空ボール状粒子自体は、ナノ粒子により形成され  
 ており、完全な球を形成しているものであってもよい  
 し、一以上の穴があいた不完全な球形であってもよい。

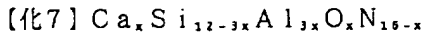
【0012】生成した粒子の組成は、途中段階では中間  
 生成物として $Si_3N_4$ を含むが、加熱後(例えば、120分  
 後)には $\alpha$ サイアロン、 $\beta$ サイアロン、 $AlN$ のみを含  
 み、更に条件によっては $\alpha$ サイアロンの割合が増加す  
 る。これらの量はCuK $\alpha$ 線を用いたX線回折法により  
 定量することができる。この明細書においては、 $\alpha$ サイ  
 アロンの含量について、 $\alpha$ サイアロンの(102)面(ピ  
 ーク位置 $2\theta = 34.0^\circ$ )及び(210)面(ピーク位置 $2$   
 $\theta = 34.9^\circ$ )の積分強度から算出した。ただし、これら  
 の値はJCPDSカード33-261  $Ca_{0.8}Si_{1.2}Al_{1.0}O_{1.2}N_{4.8}$ の  
 もので、一般式における $x$ (あるいは $m, n$ )の値によって  
 格子定数が若干異なるので、ピークの位置がすこしシフ  
 トすると考えられる。 $\beta$ サイアロンの含量については、  
 $\beta$ サイアロンの(101)面(ピーク位置 $2\theta = 33.4^\circ$ )  
 及び(210)面(ピーク位置 $2\theta = 36.1^\circ$ )の積分強度  
 から算出する。ただし、これらの値はJCPDSカード33-11  
 60  $\beta-Si_3N_4$ のもので、 $\beta$ サイアロンとはAlとNが固溶し  
 ていない分格子定数が若干異なるので、ピークの位置が  
 すこしシフトすると考えられる。 $AlN$ については(10  
 1)面(ピーク位置 $2\theta = 37.9^\circ$ )のピーク高さにより  
 強度の測定を行った。ただし、この値はJCPDSカード25-  
 1133  $AlN$ のものである。

#### [0013]

##### 【実施例】実施例1

出発原料として $SiO_2$ (株式会社トクヤマ製、QS-1  
 02レオロシール)、 $Al_2O_3$ (住友化学工業株式会社  
 製、AKP-50)、 $CaCO_3$ (純正化学株式会社製)、  
 C(三菱化成株式会社製、カーボンブラック650B)の各粉  
 末を用い、これらの混合比は、Ca- $\alpha$ -サイアロンのm

= 2x及びn = xの場合の一般式



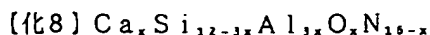
でのx値を0.8、またカーボン/( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$ )のモル比を2.4として調合した。これら粉末をめのう乳鉢を用いてエタノール中で湿式混合し、乾燥、強制通篩を行い合成用粉末とした。これをカーボン治具上に敷き、電気炉中に挿入して、0.5リットル/分の窒素気流中、1300~1500°C、0~120分の条件で窒化反応を行った(ここで、0分とは所定温度に到達後直ちに反応を止めることを意味する。以下同様。)。さらに、

反応後の粉末は空气中700°Cで120分間加熱を行い、残留カーボンを酸化除去した。  
 【0014】図1には、所定温度での保持時間30分における反応温度に対する構成相のX線回折強度変化を示す。この図から、還元窒化過程では、1300°C以上で $\text{SiO}_2$ が減少すると共に $\text{Si}_3\text{N}_4\text{O}$ が生成し $\text{Al}_2\text{O}_3$ の還元窒化はこれより若干遅れて1350°Cで開始される、その後1450°Cになると $\text{Si}_3\text{N}_4\text{O}$ の量が減少し、時間の経過とともに $\text{AlN}$ の量も減少する。それに伴って $\alpha$ 及び $\beta$ サイアロン、特に $\alpha$ サイアロンの増加が顕著に認められる。このことは、 $\alpha$ サイアロンの生成において $\text{Si}_3\text{N}_4\text{O}$ と $\text{AlN}$ が何らかの形で関与していることを示唆するものである。X線回折での評価の結果、1400°C以上の温度で生成率85%以上の $\text{Ca}-\alpha$ サイアロンが生成されており、1500°C以上では生成物のほとんどが $\text{Ca}-\alpha$ サイアロンであることが確認された。

【0015】合成された粉末をSEMで観察したところ、反応の中期から200~500nmの球状粒子が観察され、最終的にはほとんどが球状粒子からなることが観察された(図3~8)。これらの構造をFESEM、TEM及びEDSでさらに詳細に解析したところ、球状粒子は中空状を呈しており、その粒子はさらに微細な2~50nmの微粒子から成り立っていることが確認された。EDSの解析結果からこの中空状ボールは $\text{Si}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{O}$ 及び $\text{N}$ から構成されていることも判明した。先に述べたX線回折の結果と併せることによって、 $\text{Ca}-\alpha$ サイアロンであることが確認された。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ に $\text{Ca}$ 化合物を添加した系の還元窒化による $\text{AlN}$ の合成研究によれば、窒化反応の進展に伴って球状の $\text{AlN}$ 粒子が生成することが報告されている(J. Ceram. Soc. Japan, 102, 670~674, (1994))。このことから、この発明の反応系では初期段階において生成した $\text{AlN}$ 粒子が、その形状を残しながら最初に生成した $\text{Si}_3\text{N}_4\text{O}$ 及び残留している $\text{CaO}$ 又は $\text{Caアルミネート}$ と反応してナノサイズの $\text{Ca}-\alpha$ サイアロン粒子(ナノ粒子)を生成したものと考えられる。

#### 【0016】実施例2

$\text{Ca}-\alpha$ サイアロンの $m = 2x$ 及び $n = x$ の場合の一般式



において、焼成温度1450°Cにてxの値を0.3から1.4で変化させたほかは、実施例1と同様の操作を行った。得られた粉末に対して、XRDにより構成相の同定及び反応率の解析を行い、SEMによる微構造観察を行った。x = 0.3~1.4で得られたすべての粉末において、 $\text{Ca}-\alpha$ サイアロン( $\alpha'$ )、 $\beta$ -サイアロン( $\beta'$ )及び $\text{AlN}$ が同定された。このXRDピークから算出した $\alpha'$ の含有率( $\alpha' / (\alpha' + \beta')$ )の値とxとの関係を図2に示す。xが0.3~1.4の全範囲で図3~8に示すようなナノ粒子及びそれで構成される中空ボール状粒子が観察され、この範囲で $\alpha'$ 含有率は20重量%以上である。xが0.4~1.2の範囲では $\alpha'$ 含有率は70重量%以上であり、xが0.8~1.2の範囲では $\alpha'$ 含有率は80重量%以上である。x = 1.0において合成した粉末の $\alpha'$ 含有率が最も高く、その値は約85重量%に達した。

【0017】また、x = 1.0の試料について、焼成温度1450°Cにて焼成時間を0~120分の間で変化させて合成した粉末を比較した結果、30分までの焼成試料のXRDは大きく変化したが、30分以上焼成した試料のXRDパターンにはほとんど変化が見られなかった。したがって、1450°Cにおけるサイアロンの生成反応は30分でほぼ飽和に達するものと考えられる。さらに、SEM観察の結果、球状粒子の生成が認められたが、焼成時間120分に限っては、粒子の柱状化が進むことが顕著に確認された。以上のことから、比較的低温においても、還元窒化法による $\text{Ca}-\alpha$ サイアロン粉末の合成が可能であることが判明した。

#### 【0018】実施例3

出発原料として $\text{SiO}_2$ (株式会社トクヤマ製、QS-102レオシール)、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ (住友化学工業株式会社製、AKP-50)、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ (信越化学工業株式会社製、RU)、C(三菱化成株式会社製、カーボンブラック650B)の各粉末を用い、これらの混合比は $\text{Y}-\alpha$ サイアロンの $m = 3x$ 及び $n = 1.5x$ の場合の一般式



でのx値を0.7、またカーボン/( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ )のモル比を2.4として調合した。これらの粉末をメノウ乳鉢を用いてエタノール中で湿式混合し、乾燥後48メッシュの篩を強制通篩して合成用調合とした。

【0019】これをカーボン容器に入れ、電気炉に挿入して、0.51/分の窒素気流中、1450°C、0~3時間の条件で窒化反応を行った。さらに反応後の粉末は、空气中700°Cで3時間の脱炭処理を行い残留カーボンを酸化除去した。得られた粉末をX線回折で評価した結果、1400°C以上の温度で生成率80%以上の $\text{Y}-\alpha$ サイアロンが生成しており、1500°C以上では生成物のほとんどが $\text{Y}-\alpha$ サイアロンであることが確認された。この場合も、合成された粉末をSEMで観察したところ、反応の中期から200~400nmの球状粒子が観察され、最終的にはほとんどが球状粒子からなることが観察された。FESEM、TEM及びEDSで

らに詳細に解析したところ、球状粒子は中空ボール状を呈しており、その粒子はさらに微細な20nm前後のナノ粒子から成り立っていることが確認された。EDSの解析結果からこの中空ボール状粒子はSi、Al、Y、O、Nから構成されることも判明した。

#### 【0020】

【発明の効果】この発明において、生成した粗粒子を解砕して焼結すれば焼結ナノ粒子が得られる。また、解砕せずに焼結すれば焼結中空ボール状粒子が得られる。これらは高強度及び高硬度であるため、高温高耐食性多孔体、耐摩擦・摩耗材料、耐食材料及び耐熱材料、更に環境・エネルギー関連材料として用いることができる。特に中空ボール状粒子については高温（1000～1500℃程度）で使用されるナノレベルのフィルターや触媒担体として用いることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】反応温度に対する本発明の粒子の成分をX線回折強度で表した図である。

【図2】1450℃120分間の加熱条件における、x 値に対する本発明の粒子の成分を、X線回折強度から算出した割合で表した図である。

【図3】実施例1の1450℃120分間の加熱条件で生成したCa-αサイアロン粒子の粒子のTEM(透過電子顕微鏡)写真である。200kV分析電子顕微鏡(日本電子株式会社製JEM-2000FXII)を用い、加速電圧200kV、倍率20000倍、明視野像で観察を行った。直径が50～1000nm、特に200～500nmの中空ボール状粒子が観察される。

\*

\*【図4】図3と同じ粒子のFESEM(電界放射走査電子顕微鏡)写真である。電界放出形走査電子顕微鏡(日本電子株式会社製JSM-6340F)を用い、加速電圧5kV、ワーキングディスタンス3mm、倍率50000倍、二次電子像で観察を行った。直径が2～50nm、特に10～30nmのナノ粒子が観察され、それらによって構成される直径が50～1000nm特に200～500nmの中空ボール状粒子が観察される。

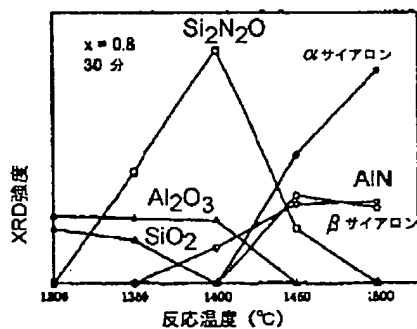
【図5】図4と同様のFESEM(電界放射走査電子顕微鏡)写真である。但し、倍率は50000倍である。直径が約20～50nmのナノ粒子で構成された、直径が約70～250nmの穴を有する直径が約600～900nmの中空ボール状粒子が数個融着した状態が観察される。

【図6】図4と同様のFESEM(電界放射走査電子顕微鏡)写真である。但し、倍率は50000倍である。直径が約20～50nmのナノ粒子で構成された、直径が約30～200nmの穴を有する直径が約280～670nmの中空ボール状粒子が数個融着した状態が観察される。

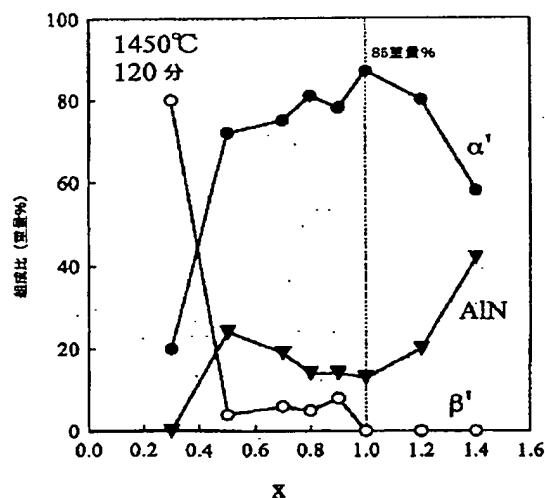
【図7】図4と同様のFESEM(電界放射走査電子顕微鏡)写真である。但し、倍率は100000倍である。直径が約50nmのナノ粒子で構成された、約150×300nmの穴を有する直径が約700nmの中空ボール状粒子が観察される。

【図8】図4と同様のFESEM(電界放射走査電子顕微鏡)写真である。但し、倍率は100000倍である。直径が約50～90nmのナノ粒子で構成された、直径が約150nmの穴を有する直径が約600nmの中空ボール状粒子が観察される。

【図1】



【図2】



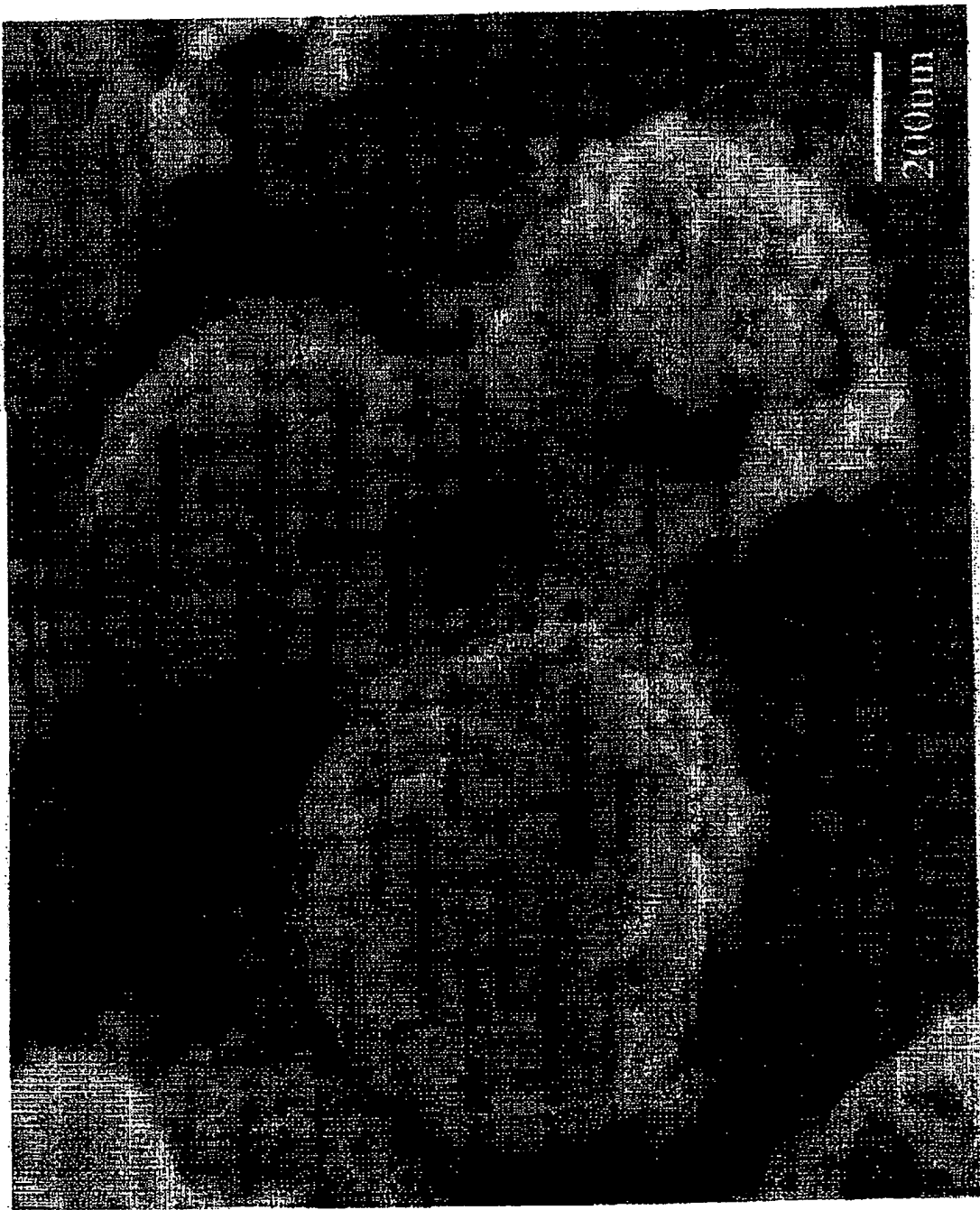
【図3】



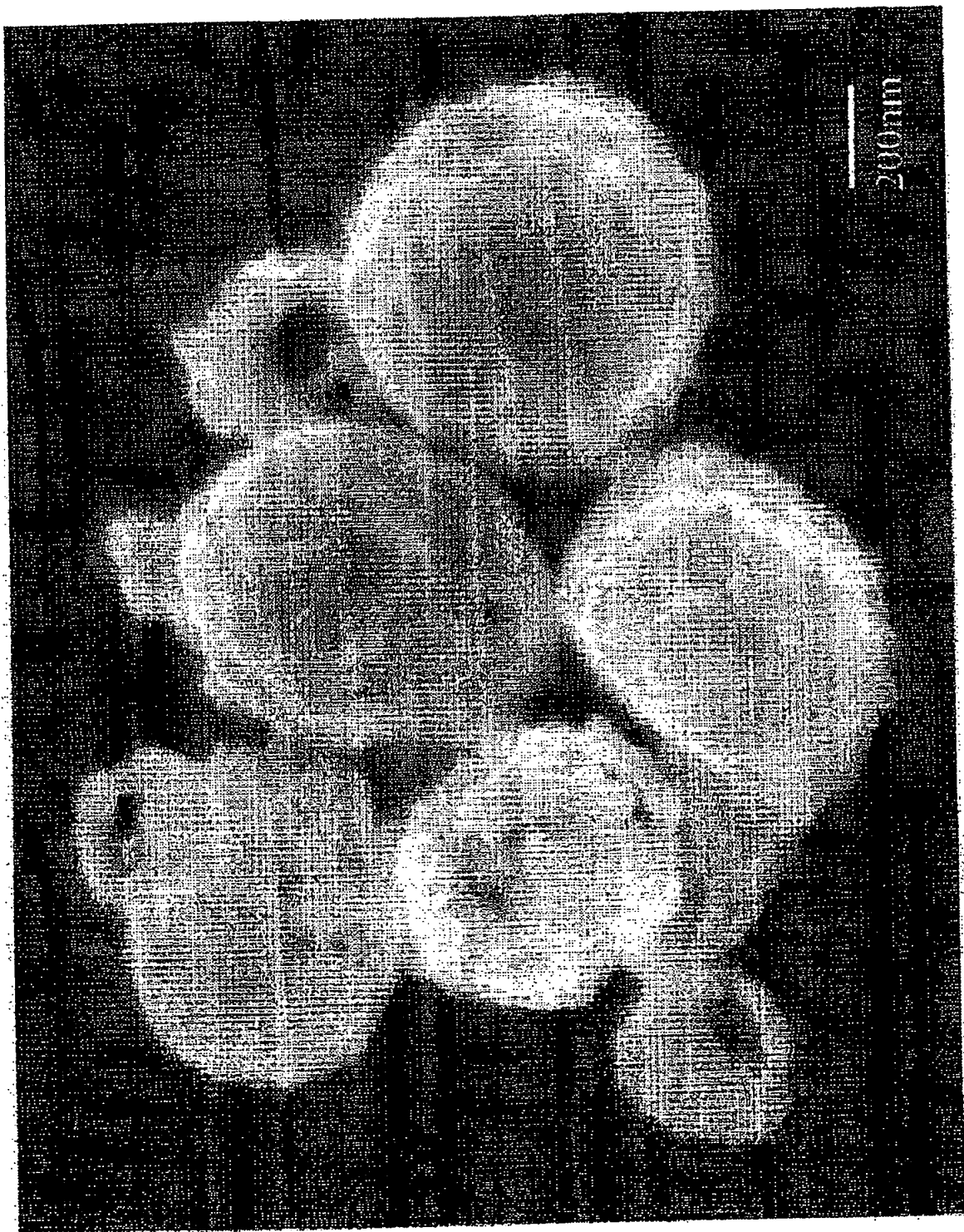
【図4】



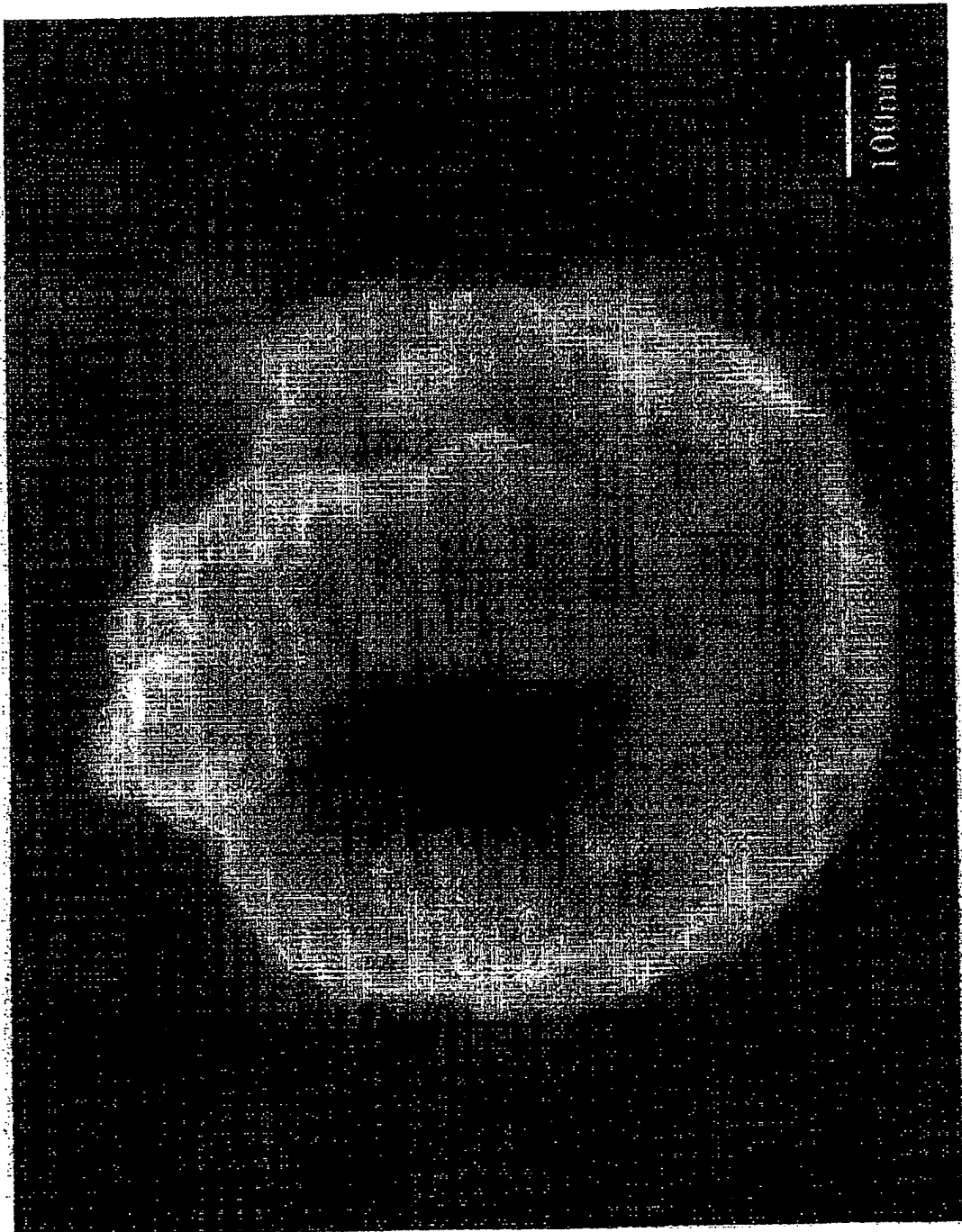
【図5】



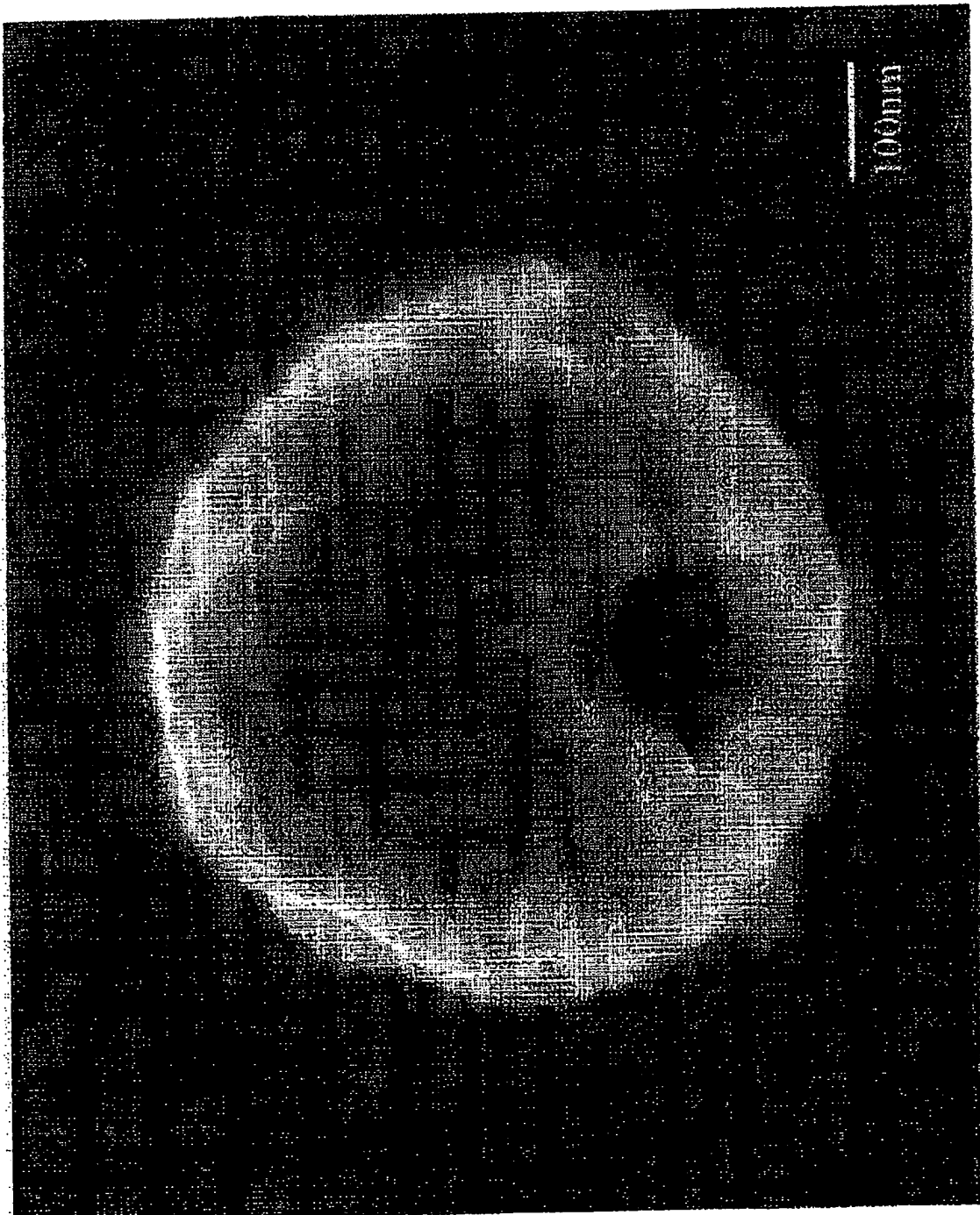
【図6】



【図7】



【図8】



## 【手続補正書】

【提出日】平成12年4月24日(2000. 4. 24)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式

【化1】  $M_x Si_{12-m-n} Al_{m+n} O_n N_{16-n}$

(式中、Mはアルカリ土類金属又は希土類元素を表し、xは0より大きく2以下であり、 $m = \nu \times x$  ( $\nu$ はMの電荷を表す。)であり、nは0より大きく(12-m)未満である。)で表される $\alpha$ サイアロンを20重量%以上含み、直径が50~1000nmの中空ボール状粒子。

【請求項2】 前記Mがカルシウム又はイットリウムであって、xが0.3~1.4である請求項1に記載の粒子。

## \*【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】即ち、この発明の主題は一般式

【化5】  $M_x Si_{12-m-n} Al_{m+n} O_n N_{16-n}$

(式中、Mはアルカリ土類金属又は希土類元素を表し、xは0より大きく2以下であり、 $m = \nu \times x$  ( $\nu$ はMの電荷を表す。)であり、nは0より大きく(12-m)未満である。)で表される $\alpha$ サイアロンを20重量%以上含み、直径が50~1000nm、好ましくは200~500nmの中空のボール状粒子である。特に前記Mがカルシウム又はイットリウムであって、xが0.3~1.4、好ましくは0.4~1.2、より好ましくは0.8~1.2である上記粒子である。更に、上記粒子中の $\alpha$ サイアロンの含有量は好ましくは70重量%以上、より好ましくは85重量%以上、最も好ましくは100重量%である。

フロントページの続き

(72)発明者 多々見 純一

神奈川県横浜市鶴見区潮田町1-11-1-402

(72)発明者 張 驊

神奈川県横浜市南区大岡2-31-2 国際交流会館205

(72)発明者 イービン・チェン

オーストラリア国ビクトリア州メルボルン、クレイトン、ウエリントン・ロード

(72)発明者 柘植 章彦

神奈川県横浜市旭区若葉台2-12-401

Fターム(参考) 4G001 BA03 BA04 BA09 BA60 BA81

BB07 BB09 BB36 BB52 BC03

BC46 BC49 BE02 BE11 BE22

BE31